

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-143368

(43)Date of publication of application : 26.06.1987

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/50

H01M 10/24

---

(21)Application number : 60-283367

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1985

(72)Inventor : KONDO MASATSUGU  
IMAZAWA KAZUHIRO  
SAWAI TADASHI  
MOMOSE KEIGO

---

### (54) ENCLOSED TYPE ALKALI MANGANESE SECONDARY BATTERY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To form such an enclosed type alkali manganese secondary battery that is excellent in a pressure proof characteristic and economical, by adding the specified quantity of silver oxide to manganese dioxide or a main positive active material.

CONSTITUTION: In this battery, silver oxide is added to a 100pts.wt. of manganese dioxide or a main positive active material in a range between 5 and 20pts.wt. With the silver dioxide in this range added to the manganese dioxide or the main positive active material, an excellent charging characteristic of the silver oxide, among others, a pressure proof characteristic controls a battery system, and a galvanic voltage suddenly goes up to the extent of voltage for a pressure proof test, and a charging current flowing in the battery suddenly decreased. Therefore, the galvanic voltage gradually goes up to the extent of the voltage for the pressure proof test as a battery whose positive electrode is constituted of the manganese dioxide alone, and it is reached up to the pressure proof voltage for long hours, thus during this while, the charging current continues to flow in the battery. With this continuation, as a result, such a possibility that gas generation becomes much enough is brought to nothing, thus such an enclosed type alkali manganese secondary battery that is excellent in the pressure proof characteristic is produced.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-143368

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 4/50  
10/24

識別記号

庁内整理番号

2117-5H  
8424-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 密閉型アルカリマンガン二次電池

⑰ 特 願 昭60-283367

⑱ 出 願 昭60(1985)12月16日

⑲ 発 明 者	近 藤 正 嗣	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	今 沢 計 博	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	沢 井 忠	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	百 瀬 敬 吾	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

密閉型アルカリマンガン二次電池

2. 特許請求の範囲

二酸化マンガン主正極活物質、亜鉛を主負極活物質、アルカリ水溶液を電解液とした密閉型電池であって、二酸化マンガン100重量部に対して、酸化銀を5～20重量部添加した密閉型アルカリマンガン二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、密閉型アルカリマンガン二次電池の改良に関するものである。

従来の技術

従来まで、この種の密閉型二次電池で充放電サイクル特性の向上については数多くの提案があるが、定電圧で長時間充電された場合の耐圧特性向上については、負極活物質である亜鉛に酸化亜鉛を加えるなどわずかの提案しかなされていない。

発明が解決しようとする問題点

この種の二次電池は一般に耐圧試験中に、電解液の水分解が生じ、正極より酸素ガスが、また負極より水素ガスが発生する。そのために電池膨張が生じ、ひどい時には破裂を生じる。前述したように負極から発生する水素ガスに対しては、負極に酸化亜鉛を混入させる等の方法によりかなり改良がなされてきたがそれでも不充分であり、正極から発生する酸素ガスによる電池膨張もあり、現在まで広く実用化されるには至っていない。

本発明は、従来のガス発生による電池膨張、破裂という問題点を解決することによって、耐圧特性に優れた密閉型アルカリマンガン二次電池を提供することを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

前述の問題点を解決するために、本発明は主正極活物質である二酸化マンガン100重量部に対して酸化銀を5～20重量部の間で添加したものである。

作用

この範囲の酸化銀を主正極活物質である二酸化

マンガンに添加することにより、酸化銀の優れた充電特性、中でも耐圧特性が電池系を支配し、耐圧テストの電圧まで急激に電池電圧が上昇し、電池に流れる充電電流が急激に減少する。従って従来のように正極が二酸化マンガンのみで構成された電池のように耐圧テストの電圧まで、電池電圧が徐々に上昇し、その耐圧電圧まで長い時間かけて達し、その間電池に充電電流が流れ続け、結果としてガス発生が多くなることがなくなり、耐圧特性にすぐれた密閉型アルカリマンガン二次電池を得ることができる。

#### 実施例

以下第1図を用いて、本発明の一実施例を説明する。第1図はボタン型アルカリマンガン二次電池の断面図である。本実施例では直径11.6mm、高さ3.0mmの電池を用いた。

第1図において、1は鉄にニッケルメッキした正極ケース、2は本発明による正極であり、主正極活物質である二酸化マンガン100重量部に酸化銀を20重量部添加したものである。

3は鉄にニッケルメッキした正極リング、4はポリエチレンのグラフト重畳膜からなるセパレータ、5はセルローズからなる含浸材、6はナイロンよりなる封ロリング、7は亜鉛を主体とし添加物としての酸化亜鉛を含んだ負極活物質、8はニッケルステンレス鋼-銅の三層クラッド材より成型された負極端子をかねる封口板である。

本発明の電池と従来の電池との比較試験の結果を以下説明する。なお本試験は、第1表に示す酸化銀量を混入させた正極で行った。

第1表

電池名	A	B	C	D	E
二酸化マンガン100重量部に対する酸化銀重量部	0	2	5	10	20

ここで、電池Aは従来の酸化銀を含まない電池である。これらの電池を用いて耐圧テストを行い電池の膨張量をmm単位で表わしたのが第2表である。

第2表

テスト条件 電池名	1.90V, 25°C耐圧テスト					1.75V, 25°C耐圧テスト				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
テスト時間	500時間	1000時間	1500時間	2000時間	2500時間	500時間	1000時間	1500時間	2000時間	2500時間
膨張量	+0.05	+0.15	+0.20	+0.25	+0.40	+0.03	+0.07	+0.03	+0.07	+0.05

第2表より明らかなように、電池の膨張は耐圧テストの電圧に依存するが、一般にこの種の二次電池で必要とされている耐圧テスト1.75~1.90Vで2000時間の基準で判断する時、従来の電池A及び酸化銀の混入量が二酸化マンガン100重量部に対して、2重量部である電池Bでは2000時間以内で電池膨張が認められる。一方、酸化銀の混入量が5重量部以上の電池C、D、Eでは電池膨張はなかった。この原因について解析してみると、第2図に示すように耐圧テスト中の電圧と電流の変化が従来の電池Aと本発明の電池Cとで明らかな差が認められた。即ち、従来の電池Aでは耐圧テスト電圧に電池電圧が達するに長い時間が必要であり、電池に流れる電流も高く、この間ガス発生が認められた。一方、本発明の電池Cではある一定時間後、急激に電池電圧が上昇して耐圧テスト電圧に達し、電流もその後は急激に減少する。この電池では、電圧の急上昇まではガス発生は認められず、正極では $Ag_2O \rightarrow AgO$ なる反応が、負極では負極中の $ZnO \rightarrow Zn$ なる反応に電流

が使われているものと思われる。また電圧上昇後は電流は極めて小さいため、耐圧テストの必要時間2000時間内ではガス発生も極めて小さく、電池膨張に至らないことがわかった。

本発明において、酸化銀の添加量を20重量部までと規制したのは酸化銀はkg当り5〜7万円と高価な材料であり、この種の二酸化マンガ二次電池への添加量としては、価格的に問題であるためである。また下限の5重量部については、2重量部の酸化銀添加の電池Bでは耐圧テスト2000時間で電池膨張が確認されるためである。

#### 発明の効果

以上の結果より明らかなように、主正極活物質である二酸化マンガに、この二酸化マンガ100重量部に対して、酸化銀を5〜20重量部添加することによって、耐圧特性にすぐれ、かつ経済的な密閉型アルカリマンガ二次電池を得ることができる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における密閉型アルカ

リマンガ二次電池の縦断面図、第2図は本発明の実施例における25℃、1.75V耐圧テストの結果を示す図である。

1……正極ケース、2……本発明の正極、3……正極リング、4……セパレータ、5……含浸材、6……封口リング、7……負極、8……封口板。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

